

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE



1.561.630

## BREVET D'INVENTION

- (21) N° du procès verbal de dépôt ..... 147.333 - Paris.  
(22) Date de dépôt ..... 8 avril 1968, à 15 h 8 mn.  
Date de l'arrêté de délivrance ..... 17 février 1969.  
(46) Date de publication de l'abrégé descriptif au  
*Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle*. 28 mars 1969 (n° 13).  
(51) Classification internationale ..... D 06 m.

(54) Agents d'apprêt pour matières textiles.

(72) Invention :

(71) Déposant : Société dite : FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT VORMALS  
MEISTER LUCIUS & BRÜNING. Société par actions, résidant en République Fédé-  
rale d'Allemagne.

Mandataire : Jean Casanova, Ingénieur-Conseil.

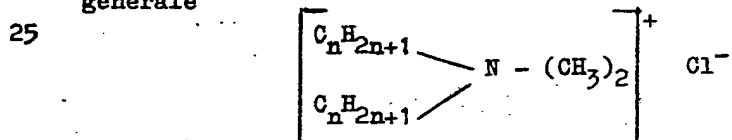
(30) Priorité conventionnelle :

(32) (33) (31) *Brevet déposé en République Fédérale d'Allemagne le 7 avril 1967,  
n° F 52.060, brevet additionnel le 7 novembre 1967, n° F 53.974 au nom  
de la demanderesse.*

Le lavage de matières textiles avec les détergents commerciaux à base de surfactifs (tensides) anioniques, comme par exemple des alkyl-aryl-sulfonates, et de surfactifs non ioniques, le cas échéant en mélange avec les matières supports usuelles, a souvent pour effet de rendre dure et raide la matière lavée. Cette propriété qu'ont la plupart des poudres détergentes nuit au comportement du textile au porter et réduit leur valeur d'usage.

Il est connu, d'après le brevet allemand 902 610, que l'on peut remédier à ces inconvénients par un traitement ultérieur avec certains surfactifs anioniques et non ioniques. Le brevet allemand 914 490 décrit, pour le même but, un traitement ultérieur des matières textiles avec des composés cationiques à poids moléculaire élevé. Cependant, les produits cationiques mentionnés dans ce brevet provoquent un jaunissement de la marchandise lorsqu'on les emploie plusieurs fois ou ils ne produisent l'adoucissement que s'ils sont utilisés en quantités élevées.

Le brevet belge 643 539 concerne des adoucissants pour matières textiles, adoucissants qui contiennent, comme substances actives, des composés d'ammonium quaternaires comportant deux longues chaînes alkyles. Le représentant le plus important de cette catégorie de composés est le chlorure de distéaryl-diméthyl-ammonium, dont l'usage est très répandu. L'effet adoucissant de ces chlorures de dialkyl-diméthyl-ammonium répondant à la formule générale



ne devient très prononcé que pour une longueur de chaîne des restes alkyles correspondant à une valeur de  $n$  supérieure à 16. Le nombre total des atomes de carbone des longues chaînes alkyles est donc au moins 32. L'effet adoucissant de ces agents est excellent, mais le pouvoir d'absorption conféré par ces agents aux marchandises traitées est déjà fortement réduit aux concentrations prescrites pour l'usage. De plus, étant donné que les ménagères ont plutôt tendance à utiliser des doses excessives de détergents, cet inconvénient se fait encore plus sentir en pratique. Pour des tissus éponge et des sous-vêtements, qui sont portés directement sur la peau, la diminution du pouvoir absorbant porte un grave préjudice aux propriétés d'usage et du porter.

On a déjà essayé d'améliorer le pouvoir absorbant des matières traitées par des agents cationiques ou des agents de rinçage doux. On songea immédiatement à ajouter des mouillants non ioniques et même cationiques, mais cela ne donna pas le résultat escompté. Avec ces additifs on pouvait certes obtenir des

combinaisons qui conféraient un meilleur pouvoir d'absorption, mais au détriment de l'effet adoucissant. Les adjuvants anioniques ne peuvent pas être employés pour l'amélioration des propriétés d'absorption, parce qu'ils forment, avec les adoucissants cationiques, des sels électro-neutres insolubles. Il semblait que  
5 l'effet d'adoucissement et le pouvoir d'absorption s'excluaient mutuellement.

Or la Demanderesse a trouvé que certains composés d'ammonium cationiques sélectionnés, qui ne renferment qu'un reste alkyle contenant plus de 18 atomes de carbone et, de préférence,  
10 contenant un ou plusieurs ponts d'éther et éventuellement des doubles liaisons, ont non seulement un bon effet adoucissant pour des matières textiles, équivalant à celui des sels de dialkyl-ammonium connus renfermant deux restes alkyles contenant chacun  
15 au moins 16 atomes de carbone, mais ont aussi la propriété de conférer un bon pouvoir d'absorption aux matières traitées.

La présente invention concerne donc un procédé pour augmenter la valeur d'usage des matières textiles, en particulier pour adoucir ces matières en leur donnant en même temps un bon  
20 pouvoir d'absorption, procédé selon lequel on traite les matières textiles avec des solutions aqueuses de composés cationiques d'ammonium qui ne contiennent qu'un reste alkyle comportant plus de 18 atomes de carbone au total et contenant, de préférence, un ou plusieurs ponts d'éther et éventuellement des doubles liaisons,  
25 ou des mélanges de ces composés d'ammonium.

L'action avantageuse des composés utilisés conformément à la présente invention sur le pouvoir d'absorption des matières textiles peut être établie par la méthode de la hauteur d'ascension. Dans cet essai, on trouve par exemple qu'un chlorure de  
30  $C_{20}/C_{22}$ -mono-alkyl-diméthyl-hydroxy-éthyl-ammonium (I) a, suivant la durée de la mesure, un effet qui est de 50 à 100 % supérieur à celui du composé de référence, à savoir le chlorure de  $C_{16}/C_{18}$ -dialkyl-diméthyl-ammonium, bien que l'effet adoucissant du nouveau produit, mesuré selon la lissure (voir à cet égard l'explication  
35 donnée aux exemples 1 à 17), soit légèrement meilleur. Les résultats de cet essai pour le pouvoir d'absorption, effectué sur un tissu d'ortie et avec des concentrations de 0,1, 0,2 et 0,4 g/litre, sont donnés dans le tableau I suivant.

T A B L E A U I

Pro- duit	Quantité ajoutée en g/l	Toucher	Lissure		Pouvoir d'absorption (minutes)				
			avec	sans charge	1	5	10	20	
5	I	0,1	très bon	760	590	3	5,5	8	9,5
		0,2	très bon	700	550	2,5	5,5	7,5	9,5
		0,4	très bon	720	520	2,5	3,5	6,0	8,5
	II	0,1	très bon	860	690	2	3,5	4,5	5,5
		0,2	très bon	730	580	1	1,5	1,5	2
		0,4	très bon	720	560	0,5	1,0	1,5	1,5
10									

Il est très surprenant que les composés cationi-  
ques utilisés conformément à la présente invention, qui ne con-  
tiennent qu'un reste alkyle comportant plus de 18 atomes de car-  
bone, ont à côté de leur propriété de conférer un très bon pouvoir  
15 d'absorption, également un excellent effet adoucissant. On a trouvé  
que les composés cationiques qui correspondent au type du composé  
I mais qui contiennent des restes alkyles plus courts, même les  
produits qui contiennent un reste alkyle à 18 atomes de carbone,  
ne donnent pas du tout un effet adoucissant satisfaisant à la dose  
20 d'emploi usuelle de 0,1 g/litre. Pour atteindre le même bon effet  
que celui produit par les composés utilisés conformément à la  
présente invention, il faudrait que la molécule contienne par  
exemple deux tels restes alkyles à 18 atomes de carbone. Cela est  
vrai aussi pour le chlorure de cétyl-triméthyl-ammonium contenant  
25 une chaîne alkyle à 16 atomes de carbone (voir N° 17 dans le ta-  
bleau III), composé qui est décrit dans le brevet allemand  
N° 914 490. A côté des sels d'ammonium quaternaires, les sels  
d'ammonium primaires, secondaires et tertiaires qui contiennent  
un reste alkyle à plus de 18 atomes de carbone présentent aussi  
30 les bonnes propriétés décrites adoucissantes et confèrent un  
pouvoir d'absorption.

Un autre avantage des nouveaux agents de traite-  
ment ultérieur de matières textiles est la constance du pouvoir  
d'absorption conféré aux matières textiles, à des concentrations  
35 croissantes des agents auxiliaires. Comme le montre le tableau I,  
le pouvoir d'absorption des matières textiles traitées se dété-  
rioré lorsqu'augmente la dose d'emploi de la substance de compa-  
raison II, tandis que le pouvoir d'absorption conféré par le  
composé I reste pratiquement inchangé et est donc indépendant  
40 de la concentration. Pour l'application, en particulier à la  
maison, ceci représente un grand avantage, car il n'y a plus  
d'effets secondaires gênants dus à l'emploi de trop grandes quan-  
tités des composés de la présente invention.

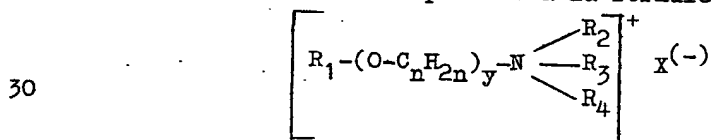
1561630

- Parmi les composés cationiques d'ammonium utilisés conformément à la présente invention, ceux dont le grand reste alkyle, c'est-à-dire celui qui contient plus de 18 atomes de carbone et éventuellement une double liaison, comporte au moins un pont éther se distinguent particulièrement par leur bonne solubilité dans l'eau. Ces produits peuvent être appliqués en pratique sans addition de dispersants non ioniques, dont l'utilisation simultanée est dans beaucoup de cas indispensable s'il s'agit de produits difficilement solubles. La bonne solubilité dans l'eau de ces adjuvants qui contiennent des ponts éther en comparaison de celle du chlorure de C<sub>18</sub>-dialkyl-diméthyl-ammonium (composé II) mentionné ci-dessus ressort du tableau II suivant.

T A B L E A U II

Formule	R	Solubilité dans l'eau		
		10 %	1 %	0,1 %
$\left[ \begin{array}{c} \text{R} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]^+ \text{Cl}^-$	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	pâte	trouble	trouble
$\left[ \text{R-O-(CH}_2)_3\text{-N-(CH}_3)_3 \right]^+ \text{Cl}^-$	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	liquide coulable	limpide	limpide
$\left[ \text{R-O-(CH}_2)_3\text{-N-(CH}_3)_3 \right]^+ \text{SO}_4\text{CH}_3^-$	C <sub>20</sub> H <sub>41</sub>	liquide visqueux	limpide	limpide
$\left[ \text{R-O-C}_2\text{H}_4\text{-O-(CH}_2)_4\text{-N(CH}_3)_3 \right]^+ \text{CH}_3\text{COO}^-$	C <sub>19</sub> H <sub>39</sub>	liquide visqueux	limpide	limpide

- 25 Comme agents de traitement ultérieur du linge conformes à la présente invention, conviennent surtout les composés cationiques d'ammonium répondant à la formule générale



dans laquelle

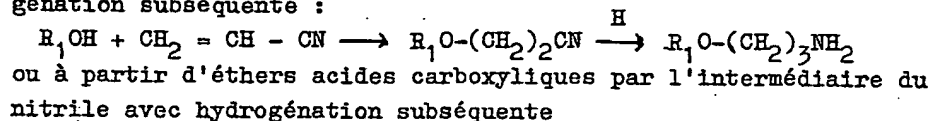
- R<sub>1</sub> désigne un reste alkyle contenant au moins 12, de préférence de 16 à 30 atomes de carbone, et comportant éventuellement des doubles liaisons,
- 35 n désigne un nombre de 2 à 4,
- y désigne 0 ou un nombre de 1 à 4,

$R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  désignent chacun l'hydrogène ou un reste alkyle ou aralkyle contenant chacun moins de 8 atomes de carbone, reste qui peut porter des groupes hydroxyliques et/ou d'éther, et

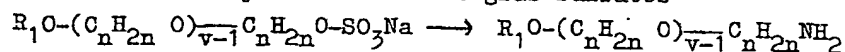
- 5 X désigne un anion, particulièrement un anion halogène, acétate, benzoate, glycolate, lactate, sulfamate, sulfate, arylsulfonate, méthosulfate et éthosulfate, et dans laquelle le reste contenant  $R_1$  doit renfermer au total plus de 18 atomes de carbone.

- 10 Les composés cationiques d'ammonium utilisés conformément à la présente invention peuvent être préparés selon des méthodes connues. Les amines primaires de départ, contenant plus de 18 atomes de carbone, peuvent être préparées par exemple à partir d'acides carboxyliques correspondants naturels ou synthétiques, par l'intermédiaire des nitriles correspondants que l'on hydrogène, ou par amination catalytique d'alcools ayant une longueur de chaîne de plus de 18 atomes de carbone et dont les groupes hydroxyliques peuvent être situés à n'importe quelles positions des chaînes. Les monométhyl-alkyl-amines secondaires et les diméthyl-alkyl-amines tertiaires s'obtiennent par hydrogénation catalytique des alkyl-nitriles à longue chaîne en présence respectivement de méthyl-amine ou de diméthyl-amine. Les diméthyl-alkyl-amines tertiaires sont aussi accessibles par les amines primaires que l'on perméthyle avec un mélange d'acide formique et de formaldéhyde. La conversion des amines primaires, secondaires ou tertiaires ainsi obtenues en leurs sels s'effectue par simple neutralisation, par exemple avec de l'acide acétique. Les diméthyl-alkylamines tertiaires contenant le reste alkyle requis avec plus de 18 atomes de carbone peuvent être aisément transformées en sels d'ammonium quaternaires correspondants au moyen du chlorure de méthyle, du sulfate de diméthyle ou aussi de la chlorhydrine de l'éthylène-glycol.

- 35 Les amines de départ contenant des ponts d'éther s'obtiennent par exemple à partir d'alcools contenant au moins 16 atomes de carbone par réaction avec l'acrylonitrile et hydrogénation subséquente :



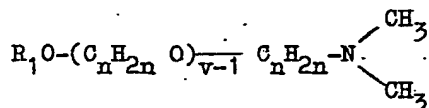
- 40  $R_1O-(CH_2)_zCOOH \xrightarrow{NH_3} R_1O-(CH_2)_zCN \xrightarrow{H} R_1O-(CH_2)_zCH_2NH_2$   
(dans ces formules  $R_1$  désigne un reste alkyle contenant de 12 à 30 atomes de carbone et  $z$  désigne un nombre de 1 à 5) ou par amination d'oxalkylates d'alcools gras sulfatés



(n désignant un nombre de 2 à 4 et v un nombre de 1 à 5).

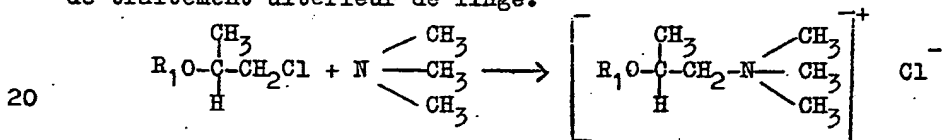
Lorsqu'on utilise la diméthylamine, il se forme à partir des oxalkylates sulfatés les amines tertiaires correspondants.

5

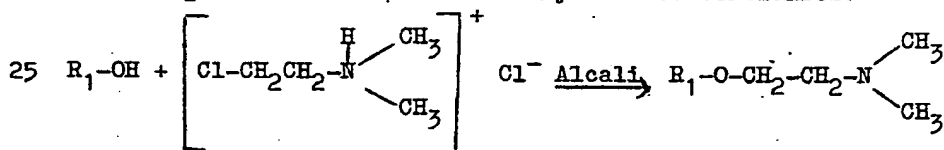


Les sulfates de produits d'oxalkylation utilisés pour l'amination peuvent contenir par exemple l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène, soit seul soit en mélange l'un avec l'autre.

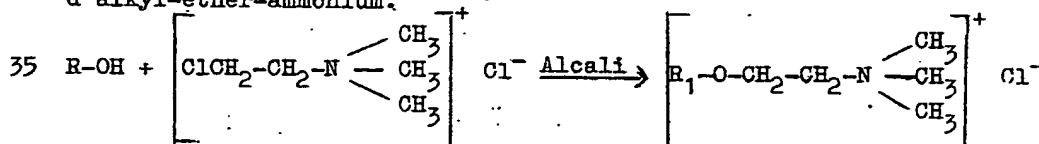
Au lieu des sulfates, on peut aussi utiliser pour l'amination les chlorures correspondants des alcools oxalkylés. Lorsqu'on fait réagir ces chlorures avec, par exemple, la triméthylamine, il se forme en un stade les sels quaternaires d'alkyl-  
15 éther-ammonium qui sont particulièrement appropriés comme agents de traitement ultérieur de linge.



Une autre méthode pour préparer les éthers-amines utilisées comme substances de départ consiste à condenser des alcools gras avec des β-chloro-éthyl-amines tertiaires.



Les éther-amines tertiaires résultantes donnent, après neutralisation avec des acides inorganiques et organiques, des sels d'éther-ammonium qui, dans le sens de la présente invention,  
30 sont appropriés comme agents de rinçage doux. Lorsqu'on effectue la condensation avec des sels quaternaires de β-chloro-éthyl-ammonium, on obtient en un stade les sels quaternaires d'alkyl-éther-ammonium.



Si l'on fait réagir les β-chloro-éthyl-amines tertiaires avec des alcools oxalkylés, on obtient, après neutralisation ou quaternisation subséquente avec du chlorure de méthyle,  
40 des sels d'éther-ammonium contenant au moins deux ponts d'oxygène, qui, en raison de la fonction éther double, ont à côté de bonnes

propriétés adoucissantes et conférant un bon pouvoir d'absorption, aussi une bonne solubilité dans l'eau.

Comme substances de départ pour les éther-amines mentionnées plus haut et les sels d'éther-ammonium qui leur correspondent, on utilise en particulier des alcools aliphatiques à poids moléculaire élevé et contenant au moins 16 atomes de carbone. Des représentants appropriés de ces composés sont les alcools gras et des alcools synthétiques à longue chaîne provenant de la pétroléochimie, que l'on peut se procurer à des prix raisonnables et en grandes quantités. Le reste alkyle peut être linéaire ou ramifié. Le groupe hydroxylique des alcools de départ peut être placé en position  $\alpha$  ou sur n'importe quel autre atome de carbone de la chaîne, ou bien il peut être distribué statistiquement.

Les composés utilisés conformément à la présente invention peuvent servir non seulement pour le traitement de matières textiles mais aussi, de la même manière, pour un traitement correspondant du papier ou du cuir. A côté de leur activité adoucissante, les composés de la présente invention empêchent aussi l'apparition de charges électriques, phénomène désagréable, sur les fibres synthétiques. Par exemple, le traitement de chemises de Nylon par une solution à 0,1 % de chlorure de  $C_{20}$ -alkyl-diméthyl-hydroxyéthyl-ammonium confère à ces chemises une agréable douceur et les empêche en même temps de s'électriser lorsqu'elles sont portées.

Les produits de la présente invention peuvent être ajoutés aux bains de rinçage usuels après le lavage. Il y a avantage à appliquer les produits dans un bain de traitement spécial après le bain de rinçage. Si nécessaire, on peut alors ajouter des dispersants.

On ajoute les produits de la présente invention à raison de 0,1 à 1 g/litre, en particulier de 0,1 à 0,3 g/litre. Les composés d'ammonium utilisés conformément à la présente invention peuvent aussi être appliqués pour l'apprêt final de matières textiles, par exemple selon le procédé de foulardage, à des concentrations comprises entre 2 et 50 g/litre. Les composés cationiques d'ammonium de la présente invention peuvent être utilisés avec d'autres auxiliaires textiles connus, par exemple avec des azurants optiques ou des désinfectants.

Le tableau III suivant montre l'effet avantageux des composés de la présente invention (exemples 1 à 15), comparé à celui du chlorure de dialkyl-diméthyl-ammonium (exemple 16) décrit dans le brevet belge N° 643 539, et à celui du chlorure de cétyl-triméthyl-ammonium (exemple 17) décrit dans le brevet



allemand N° 914 490, en ce qui concerne le toucher, la lissure et le pouvoir d'absorption. Le traitement a été effectué avec une concentration de 0,2 g/litre et à une longueur du bain de 1 : 10.

### T A B L E A U    I I I

	Exemple	R	Toucher	Lissage		Pouvoir d'absorption (en minutes)					
				avec charge	sans charge	1	5	10	20		
10	1	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{R}-\text{N}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{C}_{21}\text{H}_{43}$	très bon	760	610	3,5	5	6	11
	2	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{R}-\text{N}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array} \right]^+$	$\text{SO}_4\text{CH}_3^-$	$\text{C}_{20}\text{H}_{41}$ $\text{C}_{22}\text{H}_{45}$	très bon	790	620	3	5	6	9,8
15	3	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{R}-\text{N}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{H} \end{array} \right]^+$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{C}_{20}\text{H}_{41}$	très bon	800	630	3	4	5	9
	4	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{R}-\text{N}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{11} \end{array} \right]^+$	$\text{Br}^-$	$\text{C}_{20}\text{H}_{41}$ $\text{C}_{22}\text{H}_{45}$	très bon	780	640	3,5	5	6	9
20	5	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{R}-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array} \right]^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{C}_{24}\text{H}_{49}$	très bon	760	610	3	5	7	10
25	6	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \quad \quad \quad   \\ \text{R}-\text{N} \quad \quad \quad \text{O} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \right]^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{C}_{20}\text{H}_{41}$	très bon	760	630	3	5	8	11
	7	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_2\text{H}_4\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{R}-\text{N} \quad \quad \quad \text{O} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array} \right]^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{C}_{28}\text{H}_{57}$	très bon	740	600	2,5	4	6	8
30	8	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{R}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}$	très bon	760	600	3	6,5	8	11

TABLEAU III (suite)

Exemple	R	Lissage Toucher avec charge charge	Pouvoir d'ab- sorption (en minutes)				
				1	5	10	20
9	$\left[ \text{R-O-(CH}_2\text{)}_3\text{-N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{C}_{22}\text{H}_{45}/$ $\text{C}_{24}\text{H}_{49}$	très bon	760	550	2,5 4 5 8
10	$\left[ \text{R-O-(CH}_2\text{)}_3\text{-N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}/$ $\text{C}_{20}\text{H}_{41}$	très bon	720	580	3 6 8 12
11	$\left[ \text{R-O-(CH}_2\text{)}_4\text{-N} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{C}_{20}\text{H}_{41}/$ $\text{C}_{22}\text{H}_{45}$	très bon	760	590	3,5 6,5 8,5 11
12	$\left[ \text{R-O-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-N-(CH}_3\text{)}_3 \right]^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}/$ $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	très bon	780	600	3 6 8 12
13	$\left[ \text{R-O(C}_2\text{H}_4\text{O)}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{C}_{20}\text{H}_{41}$	très bon	800	630	4 7 9 11
14	$\left[ \text{R-O-(CH}_2\text{)}_3\text{-N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ \text{H} \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \right]^+$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{C}_{24}\text{H}_{49}/$ $\text{C}_{26}\text{H}_{53}$	très bon	780	610	3 6 7 9
15	$\left[ \text{R-O-(CH}_2\text{)}_3\text{-N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^+$	$\text{SO}_4\text{CH}_3^-$	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}/$ $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	très bon	800	600	3 6,5 8 10
16	$\left[ \text{R} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{N} \\ \text{R} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}/$ $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ 30 : 70	très bon	730	580	1 1,5 1,5 2

TABLEAU III (suite &amp; fin)

Exemple	R	Toucher	Lissage		Pouvoir d'absorption				
			avec charge	sans charge	sorption (en minutes)				
					1	5	10	20	
17	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{R}-\text{N}^+ \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \text{Cl}^-$	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	moyen	880	740	4	7	8	10

Les valeurs données dans le tableau pour le toucher, la lissure et le pouvoir d'absorption ont été déterminées comme suit :

Toucher : Le toucher a été déterminé subjectivement sur un tissu éponge lavé de manière usuelle et traité ultérieurement à une longueur de bain de 1 : 10 et à une concentration de 0,1 g/litre.

Lissure : La détermination de la lissure a été effectuée sur un tissu d'ortie sélectionné selon la méthode décrite par H. Carlhoff dans le journal "Waschereitechnik und -Chemie" 18, page 482 (1965). La lissure a été déterminée avec et sans charge.

Pouvoir d'absorption : le pouvoir d'absorption des matières textiles a été mesuré selon la méthode de la hauteur d'ascension. Dans cette méthode on détermine la hauteur de l'ascension de l'eau dans la matière textile dans des conditions constantes en fonction du temps. Les valeurs indiquées expriment la hauteur de l'ascension en centimètres au bout des temps indiqués, c'est-à-dire après 1, 5, 10 et 20 minutes.

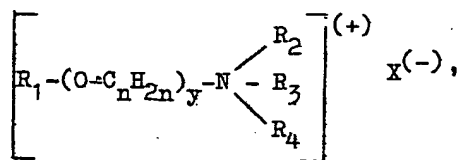
#### R E S U M E

L'invention comprend notamment :

1°) Un procédé pour augmenter la valeur d'usage de matières textiles, selon lequel on traite les matières textiles par des composés cationiques d'ammonium ne renfermant qu'un reste alkyle comportant plus de 18 atomes de carbone, éventuellement un ou plusieurs ponts d'éther et éventuellement des doubles liaisons, ou des mélanges de tels composés d'ammonium.

2°) Des modes d'exécution du procédé spécifié sous 1°, présentant les particularités suivantes, prises séparément ou en combinaison :

a) on utilise des composés cationiques d'ammonium répondant à la formule générale



5 dans laquelle  $R_1$  désigne un reste alkyle contenant au moins 12  
atomes de carbone, éventuellement des ponts d'éther et/ou des  
doubles liaisons,  $n$  désigne un nombre entier de 2 à 4,  $y$  désigne  
0 ou un nombre entier de 1 à 4,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  désignent chacun  
l'hydrogène ou un reste aliphatique qui peut porter des groupes  
hydroxyliques et/ou d'éther et contiennent chacun moins de 8 atomes  
10 de carbone, et  $X$  désigne un anion inorganique ou organique, le  
reste contenant  $R_1$  devant contenir au total plus de 18 atomes de  
carbone ;

b) les composés cationiques d'ammonium sont utilisés  
avec des dispersants, des azurants optiques et/ou des désinfec-  
15 tants.

3°) A titre de produits industriels nouveaux, des  
agents pour effectuer le procédé spécifié sous 1° et 2°, agents  
qui contiennent des composés cationiques ayant un reste alkyle de  
plus de 18 atomes de carbone ainsi que, éventuellement, un ou  
20 plusieurs ponts d'éther et, éventuellement, des doubles liaisons.

4°) A titre de produits industriels nouveaux, des agents  
pour effectuer le procédé spécifié sous 1° et 2°, agents qui  
contiennent des composés cationiques d'ammonium répondant à la  
formule générale représentée et définie sous 2°a).

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE



1.561.630

## BREVET D'INVENTION

- (21) N° du procès verbal de dépôt ..... 147.333 - Paris.  
(22) Date de dépôt ..... 8 avril 1968, à 15 h 8 mn.  
Date de l'arrêté de délivrance ..... 17 février 1969.  
(46) Date de publication de l'abrégé descriptif au  
*Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle*. 28 mars 1969 (n° 13).  
(51) Classification internationale ..... D 06 m.

(54) Agents d'apprêt pour matières textiles.

(72) Invention :

(71) Déposant : Société dite : FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT VORMALS  
MEISTER LUCIUS & BRÜNING. Société par actions, résidant en République Fédé-  
rale d'Allemagne.

Mandataire : Jean Casanova, Ingénieur-Conseil.

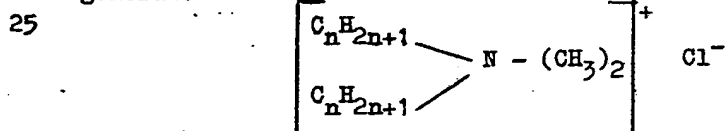
(30) Priorité conventionnelle :

(32) (33) (31) *Brevet déposé en République Fédérale d'Allemagne le 7 avril 1967,*  
*n° F 52.060, brevet additionnel le 7 novembre 1967, n° F 53.974 au nom*  
*de la demanderesse.*

Le lavage de matières textiles avec les détergents commerciaux à base de surfactifs (tensides) anioniques, comme par exemple des alkyl-aryl-sulfonates, et de surfactifs non ioniques, le cas échéant en mélange avec les matières supports usuelles, a souvent pour effet de rendre dure et raide la matière lavée. Cette propriété qu'ont la plupart des poudres détergentes nuit au comportement du textile au porter et réduit leur valeur d'usage.

Il est connu, d'après le brevet allemand 902 610, que l'on peut remédier à ces inconvénients par un traitement ultérieur avec certains surfactifs anioniques et non ioniques. Le brevet allemand 914 490 décrit, pour le même but, un traitement ultérieur des matières textiles avec des composés cationiques à poids moléculaire élevé. Cependant, les produits cationiques mentionnés dans ce brevet provoquent un jaunissement de la marchandise lorsqu'on les emploie plusieurs fois ou ils ne produisent l'adoucissement que s'ils sont utilisés en quantités élevées.

Le brevet belge 643 539 concerne des adoucissants pour matières textiles, adoucissants qui contiennent, comme substances actives, des composés d'ammonium quaternaires comportant deux longues chaînes alkyles. Le représentant le plus important de cette catégorie de composés est le chlorure de distéaryl-diméthyl-ammonium, dont l'usage est très répandu. L'effet adoucissant de ces chlorures de dialkyl-diméthyl-ammonium répondant à la formule générale



ne devient très prononcé que pour une longueur de chaîne des restes alkyles correspondant à une valeur de  $n$  supérieure à 16. Le nombre total des atomes de carbone des longues chaînes alkyles est donc au moins 32. L'effet adoucissant de ces agents est excellent, mais le pouvoir d'absorption conféré par ces agents aux marchandises traitées est déjà fortement réduit aux concentrations prescrites pour l'usage. De plus, étant donné que les ménagères ont plutôt tendance à utiliser des doses excessives de détergents, cet inconvénient se fait encore plus sentir en pratique. Pour des tissus éponge et des sous-vêtements, qui sont portés directement sur la peau, la diminution du pouvoir absorbant porte un grave préjudice aux propriétés d'usage et du porter.

On a déjà essayé d'améliorer le pouvoir absorbant des matières traitées par des agents cationiques ou des agents de rinçage doux. On songea immédiatement à ajouter des mouillants non ioniques et même cationiques, mais cela ne donna pas le résultat escompté. Avec ces additifs on pouvait certes obtenir des

combinaisons qui conféraient un meilleur pouvoir d'absorption, mais au détriment de l'effet adoucissant. Les adjuvants anioniques ne peuvent pas être employés pour l'amélioration des propriétés d'absorption, parce qu'ils forment, avec les adoucissants cationiques, des sels électro-neutres insolubles. Il semblait que  
5 l'effet d'adoucissement et le pouvoir d'absorption s'excluaient mutuellement.

Or la Demanderesse a trouvé que certains composés d'ammonium cationiques sélectionnés, qui ne renferment qu'un reste alkyle contenant plus de 18 atomes de carbone et, de préférence,  
10 contenant un ou plusieurs ponts d'éther et éventuellement des doubles liaisons, ont non seulement un bon effet adoucissant pour des matières textiles, équivalant à celui des sels de dialkyl-ammonium connus renfermant deux restes alkyles contenant chacun  
15 au moins 16 atomes de carbone, mais ont aussi la propriété de conférer un bon pouvoir d'absorption aux matières traitées.

La présente invention concerne donc un procédé pour augmenter la valeur d'usage des matières textiles, en particulier pour adoucir ces matières en leur donnant en même temps un bon  
20 pouvoir d'absorption, procédé selon lequel on traite les matières textiles avec des solutions aqueuses de composés cationiques d'ammonium qui ne contiennent qu'un reste alkyle comportant plus de 18 atomes de carbone au total et contenant, de préférence, un ou plusieurs ponts d'éther et éventuellement des doubles liaisons,  
25 ou des mélanges de ces composés d'ammonium.

L'action avantageuse des composés utilisés conformément à la présente invention sur le pouvoir d'absorption des matières textiles peut être établie par la méthode de la hauteur d'ascension. Dans cet essai, on trouve par exemple qu'un chlorure de  
30  $C_{20}/C_{22}$ -mono-alkyl-diméthyl-hydroxy-éthyl-ammonium (I) a, suivant la durée de la mesure, un effet qui est de 50 à 100 % supérieur à celui du composé de référence, à savoir le chlorure de  $C_{16}/C_{18}$ -dialkyl-diméthyl-ammonium, bien que l'effet adoucissant du nouveau produit, mesuré selon la lissure (voir à cet égard l'explication  
35 donnée aux exemples 1 à 17), soit légèrement meilleur. Les résultats de cet essai pour le pouvoir d'absorption, effectué sur un tissu d'ortie et avec des concentrations de 0,1, 0,2 et 0,4 g/litre, sont donnés dans le tableau I suivant.

TABLEAU I

Pro- duit	Quantité ajoutée en g/l	Toucher	Lissure		Pouvoir d'absorption (minutes)				
			avec	sans charge	1	5	10	20	
5	I	0,1	très bon	760	590	3	5,5	8	9,5
		0,2	très bon	700	550	2,5	5,5	7,5	9,5
		0,4	très bon	720	520	2,5	3,5	6,0	8,5
	II	0,1	très bon	860	690	2	3,5	4,5	5,5
		0,2	très bon	730	580	1	1,5	1,5	2
		0,4	très bon	720	560	0,5	1,0	1,5	1,5
10									

Il est très surprenant que les composés cationiques utilisés conformément à la présente invention, qui ne contiennent qu'un reste alkyle comportant plus de 18 atomes de carbone, ont à côté de leur propriété de conférer un très bon pouvoir d'absorption, également un excellent effet adoucissant. On a trouvé que les composés cationiques qui correspondent au type du composé I mais qui contiennent des restes alkyles plus courts, même les produits qui contiennent un reste alkyle à 18 atomes de carbone, ne donnent pas du tout un effet adoucissant satisfaisant à la dose d'emploi usuelle de 0,1 g/litre. Pour atteindre le même bon effet que celui produit par les composés utilisés conformément à la présente invention, il faudrait que la molécule contienne par exemple deux tels restes alkyles à 18 atomes de carbone. Cela est vrai aussi pour le chlorure de cétyl-triméthyl-ammonium contenant une chaîne alkyle à 16 atomes de carbone (voir N° 17 dans le tableau III), composé qui est décrit dans le brevet allemand N° 914 490. A côté des sels d'ammonium quaternaires, les sels d'ammonium primaires, secondaires et tertiaires qui contiennent un reste alkyle à plus de 18 atomes de carbone présentent aussi les bonnes propriétés décrites adoucissantes et confèrent un pouvoir d'absorption.

Un autre avantage des nouveaux agents de traitement ultérieur de matières textiles est la constance du pouvoir d'absorption conféré aux matières textiles, à des concentrations croissantes des agents auxiliaires. Comme le montre le tableau I, le pouvoir d'absorption des matières textiles traitées se détériore lorsqu'augmente la dose d'emploi de la substance de comparaison II, tandis que le pouvoir d'absorption conféré par le composé I reste pratiquement inchangé et est donc indépendant de la concentration. Pour l'application, en particulier à la maison, ceci représente un grand avantage, car il n'y a plus d'effets secondaires gênants dus à l'emploi de trop grandes quantités des composés de la présente invention.

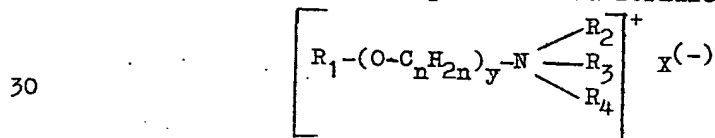


- Parmi les composés cationiques d'ammonium utilisés conformément à la présente invention, ceux dont le grand reste alkyle, c'est-à-dire celui qui contient plus de 12 atomes de carbone et éventuellement une double liaison, comporte au moins un pont éther se distinguent particulièrement par leur bonne solubilité dans l'eau. Ces produits peuvent être appliqués en pratique sans addition de dispersants non ioniques, dont l'utilisation simultanée est dans beaucoup de cas indispensable s'il s'agit de produits difficilement solubles. La bonne solubilité dans l'eau de ces adjuvants qui contiennent des ponts éther en comparaison de celle du chlorure de C<sub>18</sub>-dialkyl-diméthyl-ammonium (composé II) mentionné ci-dessus ressort du tableau II suivant.

T A B L E A U II

Formule	R	Solubilité dans l'eau		
		10 %	1 %	0,1 %
$\left[ \begin{array}{c} \text{R} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right] \text{Cl}^-$	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	pâte	trouble	trouble
$\left[ \text{R-O-(CH}_2)_3\text{-N-(CH}_3)_3 \right]^+ \text{Cl}^-$	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	liquide coulable	limpide	limpide
$\left[ \text{R-O-(CH}_2)_3\text{-N-(CH}_3)_3 \right]^+ \text{SO}_4\text{CH}_3^-$	C <sub>20</sub> H <sub>41</sub>	liquide visqueux	limpide	limpide
$\left[ \text{R-O-C}_2\text{H}_4\text{-O-(CH}_2)_4\text{-N(CH}_3)_3 \right]^+ \text{CH}_3\text{COO}^-$	C <sub>19</sub> H <sub>39</sub>	liquide visqueux	limpide	limpide

- 25 Comme agents de traitement ultérieur du linge conformes à la présente invention, conviennent surtout les composés cationiques d'ammonium répondant à la formule générale



dans laquelle

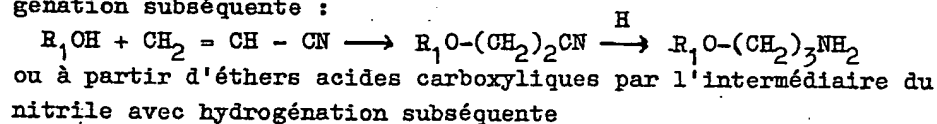
- R<sub>1</sub> désigne un reste alkyle contenant au moins 12, de préférence de 16 à 30 atomes de carbone, et comportant éventuellement des doubles liaisons,
- 35 n désigne un nombre de 2 à 4,
- y désigne 0 ou un nombre de 1 à 4,

$R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  désignent chacun l'hydrogène ou un reste alkyle ou aralkyle contenant chacun moins de 8 atomes de carbone, reste qui peut porter des groupes hydroxyliques et/ou d'éther, et

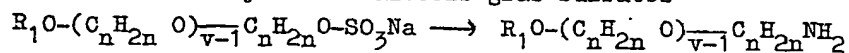
- 5 X désigne un anion, particulièrement un anion halogène, acétate, benzoate, glycolate, lactate, sulfamate, sulfate, arylsulfonate, méthosulfate et éthosulfate, et dans laquelle le reste contenant  $R_1$  doit renfermer au total plus de 18 atomes de carbone.

- 10 Les composés cationiques d'ammonium utilisés conformément à la présente invention peuvent être préparés selon des méthodes connues. Les amines primaires de départ, contenant plus de 18 atomes de carbone, peuvent être préparées par exemple à partir d'acides carboxyliques correspondants naturels ou synthétiques, par l'intermédiaire des nitriles correspondants que l'on hydrogène, ou par amination catalytique d'alcools ayant une longueur de chaîne de plus de 18 atomes de carbone et dont les groupes hydroxyliques peuvent être situés à n'importe quelles positions des chaînes. Les monométhyl-alkyl-amines secondaires et les diméthyl-alkyl-amines tertiaires s'obtiennent par hydrogénation catalytique des alkyl-nitriles à longue chaîne en présence respectivement de méthyl-amine ou de diméthyl-amine. Les diméthyl-alkyl-amines tertiaires sont aussi accessibles par les amines primaires que l'on perméthyle avec un mélange d'acide formique et de formaldéhyde. La conversion des amines primaires, secondaires ou tertiaires ainsi obtenues en leurs sels s'effectue par simple neutralisation, par exemple avec de l'acide acétique. Les diméthyl-alkylamines tertiaires contenant le reste alkyle requis avec plus de 18 atomes de carbone peuvent être aisément transformées en sels d'ammonium quaternaires correspondants au moyen du chlorure de méthyle, du sulfate de diméthyle ou aussi de la chlorhydrine de l'éthylène-glycol.

- 25 Les amines de départ contenant des ponts d'éther s'obtiennent par exemple à partir d'alcools contenant au moins 16 atomes de carbone par réaction avec l'acrylonitrile et hydrogénation subséquente :

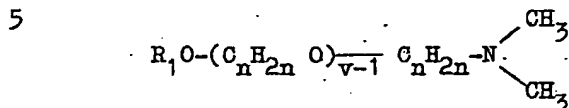


- 40  $R_1O-(CH_2)_zCOOH \xrightarrow{NH_3} R_1O-(CH_2)_z\overset{H}{CN} \longrightarrow R_1O-(CH_2)_zCH_2NH_2$   
(dans ces formules  $R_1$  désigne un reste alkyle contenant de 12 à 30 atomes de carbone et  $z$  désigne un nombre de 1 à 5) ou par amination d'oxalkylates d'alcools gras sulfatés



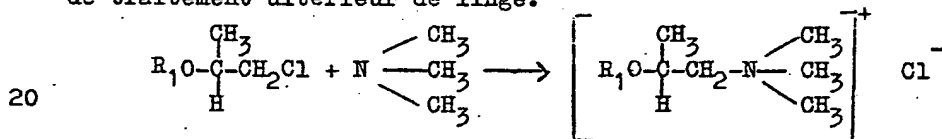
(n désignant un nombre de 2 à 4 et v un nombre de 1 à 5).

Lorsqu'on utilise la diméthylamine, il se forme à partir des oxalkylates sulfatés les amines tertiaires correspondants.

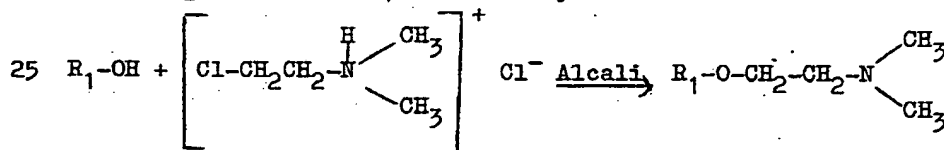


Les sulfates de produits d'oxalkylation utilisés pour l'amination peuvent contenir par exemple l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène, soit seul soit en mélange l'un avec l'autre.

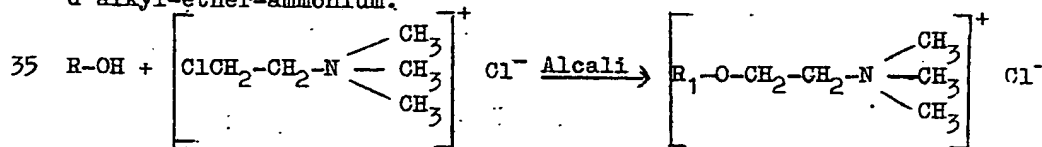
Au lieu des sulfates, on peut aussi utiliser pour l'amination les chlorures correspondants des alcools oxalkylés. Lorsqu'on fait réagir ces chlorures avec, par exemple, la tri-  
15 méthylamine, il se forme en un stade les sels quaternaires d'alkyl-éther-ammonium qui sont particulièrement appropriés comme agents de traitement ultérieur de linge.



Une autre méthode pour préparer les éthers-amines utilisées comme substances de départ consiste à condenser des alcools gras avec des  $\beta$ -chloro-éthyl-amines tertiaires.



Les éther-amines tertiaires résultantes donnent, après neutralisation avec des acides inorganiques et organiques, des sels d'éther-ammonium qui, dans le sens de la présente inven-  
30 tion, sont appropriés comme agents de rinçage doux. Lorsqu'on effectue la condensation avec des sels quaternaires de  $\beta$ -chloro-éthyl-ammonium, on obtient en un stade les sels quaternaires d'alkyl-éther-ammonium.



Si l'on fait réagir les  $\beta$ -chloro-éthyl-amines tertiaires avec des alcools oxalkylés, on obtient, après neutralisation ou quaternisation subséquente avec du chlorure de méthyle, des sels d'éther-ammonium contenant au moins deux ponts d'oxygène,  
40 qui, en raison de la fonction éther double, ont à côté de bonnes

propriétés adoucissantes et conférant un bon pouvoir d'absorption, aussi une bonne solubilité dans l'eau.

Comme substances de départ pour les éther-amines mentionnées plus haut et les sels d'éther-ammonium qui leur correspondent, on utilise en particulier des alcools aliphatiques à 5 poids moléculaire élevé et contenant au moins 16 atomes de carbone. Des représentants appropriés de ces composés sont les alcools gras et des alcools synthétiques à longue chaîne provenant de la pétroléochimie, que l'on peut se procurer à des prix raisonnables et en grandes quantités. Le reste alkyle peut être 10 linéaire ou ramifié. Le groupe hydroxylique des alcools de départ peut être placé en position  $\alpha$  ou sur n'importe quel autre atome de carbone de la chaîne, ou bien il peut être distribué statistiquement.

15 Les composés utilisés conformément à la présente invention peuvent servir non seulement pour le traitement de matières textiles mais aussi, de la même manière, pour un traitement correspondant du papier ou du cuir. A côté de leur activité adoucissante, les composés de la présente invention empêchent 20 aussi l'apparition de charges électriques, phénomène désagréable, sur les fibres synthétiques. Par exemple, le traitement de chemises de Nylon par une solution à 0,1 % de chlorure de  $C_{20}$ -alkyl-diméthyl-hydroxyéthyl-ammonium confère à ces chemises une agréable douceur et les empêche en même temps de s'électriser lorsqu'elles 25 sont portées.

Les produits de la présente invention peuvent être ajoutés aux bains de rinçage usuels après le lavage. Il y a avantage à appliquer les produits dans un bain de traitement spécial après le bain de rinçage. Si nécessaire, on peut alors ajouter 30 des dispersants.

On ajoute les produits de la présente invention à raison de 0,1 à 1 g/litre, en particulier de 0,1 à 0,3 g/litre. Les composés d'ammonium utilisés conformément à la présente invention peuvent aussi être appliqués pour l'apprêt final de 35 matières textiles, par exemple selon le procédé de foulardage, à des concentrations comprises entre 2 et 50 g/litre. Les composés cationiques d'ammonium de la présente invention peuvent être utilisés avec d'autres auxiliaires textiles connus, par exemple avec des azurants optiques ou des désinfectants.

40 Le tableau III suivant montre l'effet avantageux des composés de la présente invention (exemples 1 à 15), comparé à celui du chlorure de dialkyl-diméthyl-ammonium (exemple 16) décrit dans le brevet belge N° 643 539, et à celui du chlorure de cétyl-triméthyl-ammonium (exemple 17) décrit dans le brevet

allemand N° 914 490, en ce qui concerne le toucher, la lissure et  
et le pouvoir d'absorption. Le traitement a été effectué avec une  
concentration de 0,2 g/litre et à une longueur du bain de 1 : 10.

T A B L E A U III

5.	Exemple	R	Toucher	Lissure		Pouvoir d'absorption (en minutes)			
				avec charge	sans charge	1	5	10	20
10	1 $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{R}-\text{N}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^+$	$\text{Cl}^-$ $\text{C}_{21}\text{H}_{43}$	très bon	760	610	3,5	5	6	11
	2 $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ / \quad \backslash \\ \text{R}-\text{N}-\text{CH}_3 \\ \backslash \quad / \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array} \right]^+$	$\text{SO}_4\text{CH}_3^-$ $\text{C}_{20}\text{H}_{41}/$ $\text{C}_{22}\text{H}_{45}$	très bon	790	620	3	5	6	9,8
15	3 $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{R}-\text{N}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{H} \end{array} \right]^+$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$ $\text{C}_{20}\text{H}_{41}$	très bon	800	630	3	4	5	9
	4 $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ / \quad \backslash \\ \text{R}-\text{N}-\text{CH}_3 \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{11} \end{array} \right]^+$	$\text{Br}^-$ $\text{C}_{20}\text{H}_{41}/$ $\text{C}_{22}\text{H}_{45}$	très bon	780	640	3,5	5	6	9
20	5 $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ / \quad \backslash \\ \text{R}-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ \backslash \quad / \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array} \right]^+$	$\text{Cl}^-$ $\text{C}_{24}\text{H}_{49}$	très bon	760	610	3	5	7	10
	6 $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \quad \backslash \\ \text{R}-\text{N} \quad \quad \quad \text{O} \\ \backslash \quad / \quad / \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \right]^+$	$\text{Cl}^-$ $\text{C}_{20}\text{H}_{41}$	très bon	760	630	3	5	8	11
25	7 $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_2\text{H}_4\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ / \quad \backslash \\ \text{R}-\text{N} \quad \quad \quad \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array} \right]^+$	$\text{Cl}^-$ $\text{C}_{28}\text{H}_{57}$	très bon	740	600	2,5	4	6	8
	8 $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ / \quad \backslash \\ \text{R}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}-\text{CH}_3 \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^+$	$\text{Cl}^-$ $\text{C}_{18}\text{H}_{35}$	très bon	760	600	3	6,5	8	11

TABLEAU III (suite)

Exemple	R	Toucher avec charge	Lissure sans charge	Pouvoir d'absorption (en minutes)				
					1	5	10	20
5								
9	$\left[ \text{R-O-(CH}_2\text{)}_3\text{-N}^+\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \right]$	$\text{Cl}^-$	$\text{C}_{22}\text{H}_{45}/$ $\text{C}_{24}\text{H}_{49}$	très bon	760	550	2,5	4 5 8
10	$\left[ \text{R-O-(CH}_2\text{)}_3\text{-N}^+\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{matrix} \right]$	$\text{Cl}^-$	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}/$ $\text{C}_{20}\text{H}_{41}$	très bon	720	580	3	6 8 12
11	$\left[ \text{R-O-(CH}_2\text{)}_4\text{-N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Cl} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \right]$	$\text{Cl}^-$	$\text{C}_{20}\text{H}_{41}/$ $\text{C}_{22}\text{H}_{45}$	très bon	760	590	3,5	6,5 8,5 11
15	12 $\left[ \text{R-O-(C}_2\text{H}_4\text{O)-(CH}_2\text{)}_3\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3 \right]$	$\text{Cl}^-$	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}/$ $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	très bon	780	600	3	6 8 12
13	$\left[ \text{R-O(C}_2\text{H}_4\text{O)}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \right]$	$\text{Cl}^-$	$\text{C}_{20}\text{H}_{41}$	très bon	800	630	4	7 9 11
20	14 $\left[ \text{R-O-(CH}_2\text{)}_3\text{-N}^+\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ \text{H} \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix} \right]$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{C}_{24}\text{H}_{49}/$ $\text{C}_{26}\text{H}_{53}$	très bon	780	610	3	6 7 9
15	$\left[ \text{R-O-(CH}_2\text{)}_3\text{-N}^+\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \right]$	$\text{SO}_4\text{CH}_3^-$	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}/$ $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	très bon	800	600	3	6,5 8 10
16	$\left[ \text{R-N}^+\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{R} \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \right]$	$\text{Cl}^-$	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}/$ $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ 30 : 70	très bon	730	580	1	1,5 1,5 2

TABLEAU III (suite &amp; fin)

Exemple	R	Toucher	Lissure		Pouvoir d'ab-			
			avec charge	sans charge	sorption	(en minutes)		
						1	5	10 20
17	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{R}-\text{N}^+ \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \text{Cl}^-$	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	moyen	880	740	4	7	8 10

Les valeurs données dans le tableau pour le toucher, la lissure et le pouvoir d'absorption ont été déterminées comme suit :

Toucher : Le toucher a été déterminé subjectivement sur un tissu éponge lavé de manière usuelle et traité ultérieurement à une longueur de bain de 1 : 10 et à une concentration de 0,1 g/litre.

Lissure : La détermination de la lissure a été effectuée sur un tissu d'ortie sélectionné selon la méthode décrite par H. Carlhoff dans le journal "Waschereitechnik und -Chemie" 18, page 482 (1965). La lissure a été déterminée avec et sans charge.

Pouvoir d'absorption : le pouvoir d'absorption des matières textiles a été mesuré selon la méthode de la hauteur d'ascension. Dans cette méthode on détermine la hauteur de l'ascension de l'eau dans la matière textile dans des conditions constantes en fonction du temps. Les valeurs indiquées expriment la hauteur de l'ascension en centimètres au bout des temps indiqués, c'est-à-dire après 1, 5, 10 et 20 minutes.

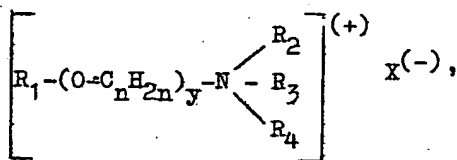
#### R E S U M E

L'invention comprend notamment :

1°) Un procédé pour augmenter la valeur d'usage de matières textiles, selon lequel on traite les matières textiles par des composés cationiques d'ammonium ne renfermant qu'un reste alkyle comportant plus de 18 atomes de carbone, éventuellement un ou plusieurs ponts d'éther et éventuellement des doubles liaisons, ou des mélanges de tels composés d'ammonium.

2°) Des modes d'exécution du procédé spécifié sous 1°, présentant les particularités suivantes, prises séparément ou en combinaison :

a) on utilise des composés cationiques d'ammonium répondant à la formule générale



5 dans laquelle  $R_1$  désigne un reste alkyle contenant au moins 12  
 atomes de carbone, éventuellement des ponts d'éther et/ou des  
 doubles liaisons,  $n$  désigne un nombre entier de 2 à 4,  $y$  désigne  
 0 ou un nombre entier de 1 à 4,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  désignent chacun  
 l'hydrogène ou un reste aliphatique qui peut porter des groupes  
 hydroxyliques et/ou d'éther et contiennent chacun moins de 8 atomes  
 10 de carbone, et  $X$  désigne un anion inorganique ou organique, le  
 reste contenant  $R_1$  devant contenir au total plus de 18 atomes de  
 carbone ;

15 b) les composés cationiques d'ammonium sont utilisés  
 avec des dispersants, des azurants optiques et/ou des désinfec-  
 tants.

3°) A titre de produits industriels nouveaux, des  
 agents pour effectuer le procédé spécifié sous 1° et 2°, agents  
 qui contiennent des composés cationiques ayant un reste alkyle de  
 plus de 18 atomes de carbone ainsi que, éventuellement, un ou  
 20 plusieurs ponts d'éther et, éventuellement, des doubles liaisons.

4°) A titre de produits industriels nouveaux, des agents  
 pour effectuer le procédé spécifié sous 1° et 2°, agents qui  
 contiennent des composés cationiques d'ammonium répondant à la  
 formule générale représentée et définie sous 2°a).



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**